

NEW PATENT APPLICATION CHECKLIST FOR MATTERS OF FORM

Examiner:

The items checked below have been noted in processing this application as filed.
After the typist has included these statements in the first Office action, please initial this form in appropriate paragraph. Please do NOT remove from the file jacket.

1. SPECIFICATION, JUMBO APPLICATION NOT CHECKED FOR MINOR ERRORS (If more than 20 of claims.)

☐ Because of the lengthy specification in this application, it has not been checked to the extent of the presence of all possible minor errors. Applicant's cooperation is therefore requested errors of which he may become aware in the specification or drawings.

2. RESIDENCE OMITTED (MPEP 605.02 and 603.03)

☐ Applicant's residence has been omitted from the papers. The city and state of his post-office to be the city and state of his residence. If the above is incorrect, applicant should submit residence no later than at the time of payment of the issue fee.

3. PRIORITY PAPERS, ACKNOWLEDGMENT (MPEP 201.14(c))

☒ Receipt is acknowledged of papers submitted under 35 U.S.C. 119, which papers have been

4. PRIORITY PAPERS, ACKNOWLEDGMENT, PAPERS IN PARENT APPLICATION (MPEP 201.14(b))

☐ Applicant's claim for priority, based on papers filed in parent application Serial No. _____ under 35 U.S.C. 119, is acknowledged.

5. PRIORITY, CLAIM FOR BUT NO PAPERS FILED (MPEP 201.14(c))

☐ Acknowledgment is made of applicant's claim for priority based on an application filed in _____ on _____. It is noted, however, that applicant has not filed a certified copy required by 35 U.S.C. 119.

6. PRIORITY PAPERS, MORE THAN ONE YEAR SINCE FILING IN FOREIGN COUNTRY (MPEP 201.14(c))

☐ Receipt is acknowledged of the filing on _____ of a certified copy of the application referred to in the _____. A claim for priority can be made, since the United States application was filed more than twelve months thereafter.

7. PRIORITY, REFERENCE IN OATH OR DECLARATION OMITTED (MPEP 201.14(c))

☐ Receipt is acknowledged of papers filed _____, based on an application filed on _____. Applicant has not complied with the requirement that the _____ does not acknowledge the filing of any foreign application since the _____ is required.

* INSERT EITHER "DECLARATION" OR "OATH" WHICHEVER IS APPLICABLE.

CLERK

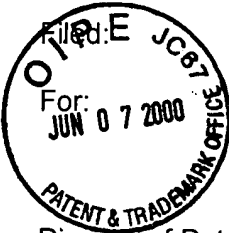
GAU 2815

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Jung Chuan CHOU et al.**

Serial No.: **09/533,591** ✓

Group Art Unit: **2815**



March 23, 2000

Examiner: Not yet assigned

A WO₃-GATE ISFET DEVICES AND METHOD OF MAKING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Director of Patents and Trademarks
Washington, D. C. 20231

Date: June 7, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Taiwanese Application No. 88109799 filed on June 11, 1999.

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said document.

In the event there are any fees due in connection with the filing of this paper, please charge Deposit Account No. 50-1299.

Respectfully submitted,

INTELLECTUAL PROPERTY SOLUTIONS, P.L.L.C.

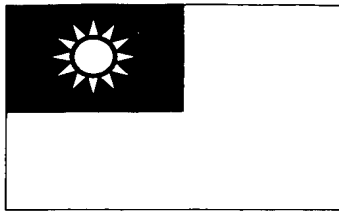
Raymond J. Ho
Attorney for Applicants
Reg. No. 41,838

RECEIVED

JUN 09 2000

TECHNOLOGY CENTER 2800

Atty. Docket No.: **H000010**
1300 Pennsylvania Ave., N.W.
Suite 700
Washington, D.C. 20004
Tel: (202) 204-3080
Fax: (202) 204-3082
RJH/km



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
Bureau of the application as originally filed which is identified hereunder：

申請日：西元 1999 年 06 月 11 日
Application Date

申請案號：088109799
Application No.

申請人：國立雲林科技大學
Applicant(s)

局長
Director General



RECEIVED

JUN 09 2000

TECHNOLOGY CENTER 2800

陳明邦

發文日期：西元 2000 年 4 月 18 日
Issue Date

發文字號：
Serial No. 08911005269

申請日期：

案號：

88109199

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

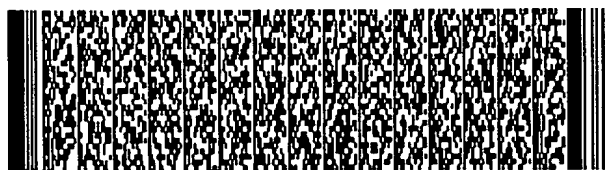
一、 發明名稱	中 文	非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體之裝置與製造方法
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 周榮泉 2. 江榮隆
	姓 名 (英文)	1. Jung Chuan Chou 2. Jung Lung Chiang
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國
	住、居所	1. 雲林縣斗六市大學路三段123號 2. 彰化縣員林鎮鎮興里山腳路三段111號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 國立雲林科技大學
	姓 名 (名稱) (英文)	1. National Yunlin University of Science and Technology
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 雲林縣斗六市大學路三段123號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 張文雄
	代表人 姓 名 (英文)	1.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體之裝置與製造方法)

本發明係以射頻濺鍍法製備非晶形三氧化鎢薄膜之場效型離子感測元件，此種以非晶形三氧化鎢為感測材料的場效型離子感測元件，其結構為三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極結構，且在水溶液中有良好的感測靈敏度，特別是在酸性緩衝溶液中有極佳的感測靈敏度，亦即在 $\text{pH}=1$ 至 $\text{pH}=5$ 的量測範圍內，以非晶形三氧化鎢為感測膜的感測元件，其感測靈敏度為 $50\sim 58\text{mV/pH}$ ，且感測線性度佳。因此，在環保意識高漲之今日，以射頻濺鍍法製備的非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體，於水污染之檢測中，具有極高的可行性與應用性。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

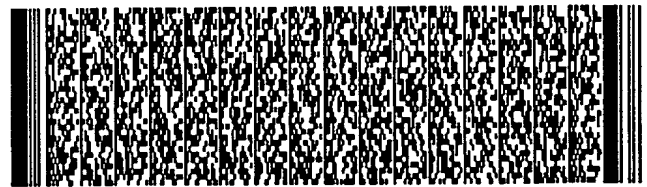
無

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種離子感測場效電晶體(Ion Sensitive Field Effect Transistor, ISFET)，特別是有關於一種利用射頻濺鍍法(RF Sputtering)，製備非晶形三氧化鎢(Amorphous WO_3 , a- WO_3)薄膜之離子感測場效電晶體，應用於水溶液之氫離子檢測。

離子感測場效電晶體最早是由P. Bergveld在1970年提出，此元件係為應用電化學與微電子學相結合之產物，其具有離子選擇電極的功能，又具有場效應電晶體之特性，是一種與傳統離子選擇電極截然不同的離子感測元件。P. Bergveld首先提出將一般的金屬-氧化物-半導體場效應電晶體(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)中，位於閘極(Gate)中的金屬層去掉，並將元件置於待測之電解液中，並且沒有外加參考電極。後續的研究則發現，在進行量測時，必須外加參考電極，用以確定待測電解液與半導體基底之間的相對電位，如此才能正確的操作離子感測場效電晶體。

離子感測場效電晶體發展至今，不斷引起各個研究機構的重視，並相繼投入大量的研究工作。其中令人感到興趣的，為作為感測用的感測膜。研究發現，當以 SiO_2 直接作為單層閘極感測膜時，元件的靈敏度與穩定性都較差，但是，當以 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 和a- WO_3 等與 SiO_2 作為感測膜的雙層介質，如 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 以及a- WO_3/SiO_2 等作為酸鹼離子感測場效電晶體(pH-ISFET)之感測膜材質，其性能均優於以 SiO_2 作為材



五、發明說明 (2)

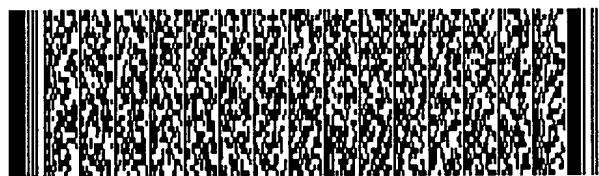
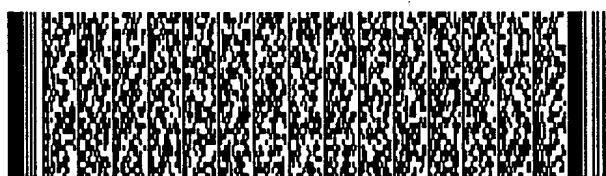
質的單層感測膜元件。而在研究氫離子感測場效電晶體 (H^+ -ISFET) 的過程中發現，在氫離子感測膜 SiO_2 或 Si_3N_4 上覆蓋以相應的感測膜便可以檢測出多種其他離子。

現今對於離子感測場效電晶體的研究著重在基礎研究、關鍵技術與應用研究等階段，例如，以離子感測場效電晶體為基礎製程，應用於量測各種離子與化學物質的場效應電晶體種類以達到30種以上，而元件在微小化、集成化與多功能化方面亦有相當大的進展。離子感測場效電晶體能在短短數十年間引起廣泛注意，此因其具有下列與傳統電極不同的優點：

1. 微小化以及可進行微量溶液的測量；
2. 輸入阻抗高；
3. 輸出阻抗低；
4. 反應時間快；
5. 價位低；
6. 製程與MOSFET技術相容；以及
7. 可應用於生醫感測器。

由於離子感測場效電晶體具有上述之優點，因而引起許多研究機構對於離子感測場效電晶體的研究熱潮。而於此期間之研究大致可分為下列幾點：

1. 感測膜的研究：包括以化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、熱氧化法 (Thermal Oxidation)、電子槍蒸鍍法 (E-gun Evaporation)、熱蒸鍍法、濺鍍法 (Sputtering) 等製備感測膜；

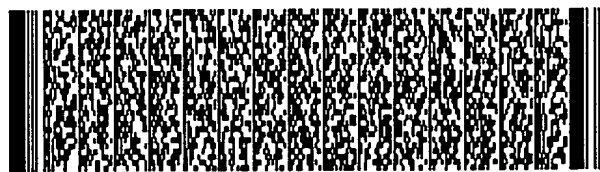


五、發明說明 (3)

2. 元件與參考電極微小化之研究；
3. 理論上的探討：例如Site binding model；
4. 封裝技術上的研究：包括封裝材質，如矽橡膠、環氧樹脂(Epoxy)；
5. 元件與量測電路之整合；以及
6. 離子感測場效電晶體元件模擬之研究。

而關於離子感測場效電晶體之專利則如下所述：

- (1). 美國專利案號4,358,274, "Method and Device For Compensating Temperature-Dependent Characteristics Change In Ion-Sensitive FET Transducer", 專利公告日期：May. 24, 1983。此專利係利用一組離子感測場效電晶體元件差動系統及電路讀出模組，以達到溫度補償之目的。
- (2). 美國專利案號4,609,932, "Nonplanar Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Devices", 專利公告日期：Sep. 2, 1986。此專利係利用雷射鑽孔之微機電技術，用以形成立體結構離子感測場效電晶體元件。
- (3). 美國專利案號4,657,658, "Semiconductor Devices", 專利公告日期：Apr. 14, 1987。此專利係利用一個金氧半場效電晶體(MOSFET)及一個離子感測場效電晶體元件組成差動對模組系統。
- (4). 美國專利案號4,812,220, "Enzyme Sensor For Determining A Concentration Of Glutamate", 專



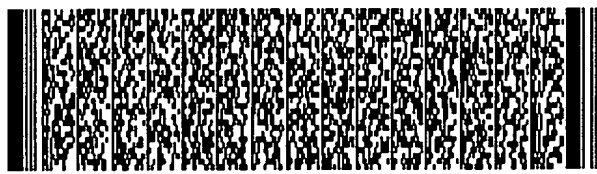
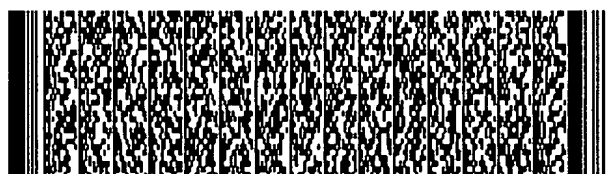
五、發明說明 (4)

利公告日期：Mar. 14, 1987。此專利係利用酵素型離子感測場效電晶體來檢測食品中之胺基酸含量。

(5). 美國專利案號4,839,000, "Buffer Compensation In Enzyme-Modified Ion Sensitive Devices", 專利公告日期：Jun, 13, 1989。此專利係利用酵素型離子感測場效電晶體，用以控制在水溶液中的離子間之平衡補償。

(6). 美國專利案號5,319,226, "Method of Fabricating an Ion Sensitive Field Effect Transistor With a Ta₂O₅ Hydrogen Ion Sensing Membrane", 專利公告日期：Jun. 7, 1994。此專利說明利用射頻濺鍍法，製備氧化坦薄膜於離子感測場效電晶體閘極區上，以形成氧化坦/氮化矽/二氧化矽結構之離子感測場效電晶體元件。

(7). 美國專利案號5,350,701, "Process For Producing a Surface Gate of an Integrated Electro-Chemical Sensor, Consisting of a Field-Effect Transistor Sensitive to Alkaline-Earth Species and Sensor Obtained", 專利公告日期：Sep. 27, 1994。此專利係在離子感測場效電晶體元件之閘極區上，再以化學反應合成磷化基感測膜，此元件可作為鹼土族(Alkaline-Earth Species)金屬含量之檢測，特別是針對鈣離子(Calcium Ion)含量之檢測。



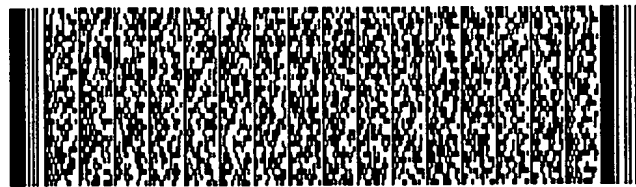
五、發明說明 (5)

(8). 美國專利案號5,387,328, "Bio-Sensor Using Ion Sensitive Field Effect Transistor with Platinum", 專利公告日期: Feb. 7, 1995。此專利係將酵素膜固定於感測膜表面, 以形成對葡萄糖濃度感測之生物感測元件。此外, 亦利用鉑作為參考電極, 以達到微小型化之目的。

(9). 美國專利案號5,407,854, "ESD Protection of ISFET Sensors", 專利公告日期: Apr. 18, 1995。此專利提出一種防止離子感測場效電晶體元件發生電子遷移之方法。

對於離子感測場效電晶體而言, 研究者較感興趣的微感測膜的材質。利用非晶形三氧化鎢($\alpha\text{-WO}_3$)作為離子感測場效電晶體之閘極材質相當具有潛力, 此因非晶形三氧化鎢係屬於一種n-型半導體化合物, 且有相當寬的能帶間隙($E_g=2.1\sim3.8\text{eV}$), 以及高的介電係數($\epsilon=260\epsilon_0$), 同時又因其具有可逆氧化還原反應(Redox Reaction)、電變色(Electrochromic)及光變色(Photochromic)等特性, 因而受到注意與探討。此外, 由於三氧化鎢薄膜的電阻係數(Resistivity)變化範圍相當大(約為 $10^{-3}\sim10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$), 而具有製備感測元件的潛力, 目前已被應用至氣體感測器上, 作為偵測氣體中的二氧化碳(CO_2)、二氧化氮(NO_2)、硫化氫(H_2S)等。

現今用來製備三氧化鎢薄膜的方式有下列數種方式: 電子束蒸鍍法(Electron-beam evaporation)、直流或交



五、發明說明 (6)

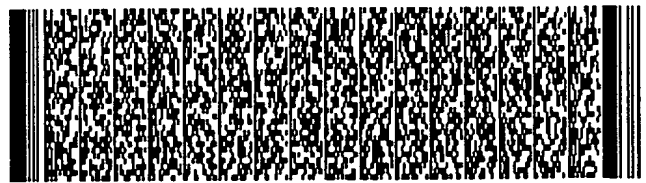
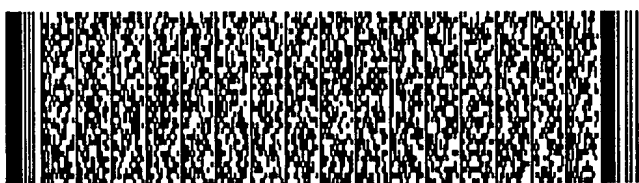
流濺鍍法(DC or AC sputtering)、熱蒸鍍法(Thermal evaporation)、真空蒸鍍法(Vacuum evaporation)、化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)等。而三氧化鎢薄膜的組成及特性會隨著製備方式或條件的不同而異，大部分為非晶形(Amorphous)、多晶形(Polycrystalline)、或結晶形(Crystalline)結構。薄膜的組成與結構，通常與其電阻係數、電變色特性息息相關，因此直接影響製程元件的性質。

一般而言，不論使用何種方式製備三氧化鎢薄膜，皆有不具控制組成成分的問題存在，例如，在真空蒸鍍法中所製備的三氧化鎢薄膜，其組成成份較不易控制，而造成所形成的三氧化鎢薄膜表面不均勻。

雖然上述關於離子感測場效電晶體的應用之專利已陸續發表，而常用作氫離子感測膜的材質包括：二氧化矽、氮化矽、氧化鋁、及氧化鉬等材料，但對於檢測工業廢水方面的探討卻相當的少，特別是應用於低酸鹼值方面，習知技術以二氧化矽作為單層閘極所製備的離子感測場效電晶體並無良好的靈敏度與線性度。

因此，本發明之一目的，在於提供一種以非晶形三氧化鎢薄膜作為氫離子感測材料之離子感測場效電晶體，其在水溶液中具有極高的感測靈敏度，特別是在酸性溶液中，其靈敏度範圍在50~58mV/pH，且具有高感測線性度，相當適合應用於工業廢水之檢測。

為達成上述目的，本發明提供一種以射頻濺鍍法製備



五、發明說明 (7)

非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測場效電晶體的方法與裝置，本發明之方法係在氫氣與氧氣混合氣體下，利用射頻濺鍍法製備非晶形三氧化鎢薄膜，以作為離子感測場效元件的感測膜，亦即，以非晶形三氧化鎢薄膜/二氧化矽材質作為雙層閘極結構之感測元件。利用本發明提出的方法所製備的感測膜，在探求不同pH值待測水溶液中的感測靈敏度可知，此種裝置對酸性溶液感測度高，線性度較佳，較習之技術所製備的以二氧化矽作為單層閘極感測膜元件有更好的感測特性。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖示之簡單說明：

第1a圖至第1c圖係顯示依據本發明之製造方法所提出的一較佳實施例；

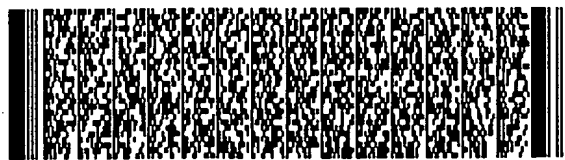
第2圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層EIS結構圖；

第3圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極離子感測場效電晶體元件；

第4圖係顯示電容電壓量測系統剖面圖；

第5圖係顯示離子感測場效電晶體元件電流電壓量測系統剖面圖；

第6圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽EIS雙層結構之電容電壓曲線；



五、發明說明 (8)

第7圖係顯示二氧化矽閘極離子感測場效電晶體元件之電流電壓特性曲線；

第8圖係顯示二氧化矽閘極離子感測場效電晶體元件之電壓輸出特性曲線；

第9圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極離子感測場效電晶體元件之電流電壓特性曲線；

第10圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極離子感測場效電晶體元件之電壓輸出特性曲線；以及

第11圖係顯示非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極離子感測場效電晶體元件之感測特性曲線。

符號說明：

31、112：金屬導線；

32、100：半導體基底；

33、104：源極/汲極區；

34、106：閘極氧化層；

35、108：非晶形三氧化鎢薄膜；

36：待測水溶液；

37、114：密封層；

38：參考電極；

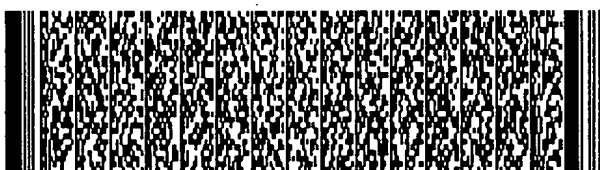
40、50：暗箱；

41、51：燒杯；

42、52：感測元件；

43、53：參考電極；

44、54：待測水溶液；



五、發明說明 (9)

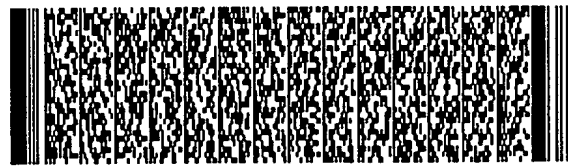
- 45 : 電感-電容-電阻精確分析儀 ;
- 46 : 電腦 ;
- 55 : 半導體參數分析儀 ;
- 56 : P. I. D. 溫度控制器 ;
- 57 : 加熱器 ;
- 58 : 熱電耦 ;
- 59 : 容器 ;
- 102 : 墊氧化層 ;
- 103 : 虛擬閘極 ; 以及
- 110 : 絕緣層 。

實施例 :

請參閱第1a圖至第1b圖，其所繪示為依據本發明所提出製造非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測場效電晶體的一較佳實施例剖面流程圖，方法如下所述：

如第1a圖所示，首先，對半導體基底100進行清洗，此半導體基底100之電性為p型，其電阻係數約為8~12 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，晶面結構例如為(1, 0, 0)。接著，在半導體基底100上形成一層二氧化矽層，作為墊氧化層102，此墊氧化層之厚度約為5000埃，所形成的方法例如為濕氧化法。隨後，在墊氧化層102上利用塗佈與微影製程，形成第一光阻圖案(未繪示於圖中)。然後以光阻圖案為罩幕，蝕刻部分墊氧化層102，以形成虛擬閘極103，作為界定後續所形成的閘極範圍。

接著，以虛擬閘極103為罩幕，對半導體基底100進行



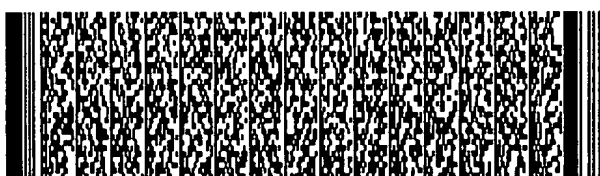
五、發明說明 (10)

離子植入製程，因此在虛擬閘極103兩側的半導體基底100中形成源極/汲極區104。所植入的離子例如為硼離子，植入的劑量(Dos)例如為 10^{15}cm^{-2} 。

接著，請參閱第1b圖，去除虛擬閘極103，亦即，將墊氧化層102與第一光阻圖案去除，所採用的去除方式例如為濕蝕刻法。然後，在半導體基底100上形成絕緣層106，而絕緣層106之厚度約為1000埃，其材質例如為二氧化矽。隨後，在絕緣層106上再以塗佈與微影製程，形成第二光阻圖案(未繪示於圖中)。接著，以第二光阻圖案為罩幕，去除位在閘極範圍以外之部分絕緣層106，而在閘極範圍中之絕緣層106可作為閘極氧化層，隨後並將第二光阻去除。

✓ 接著，在絕緣層106上形成非晶形三氧化鎢薄膜108。例如，利用射頻濺鍍法，將金屬鎢濺鍍在絕緣層106上，並藉由蝕刻製程，以在絕緣層106上定義非晶形三氧化鎢薄膜108，此非晶形三氧化鎢薄膜之厚度至少大於1000埃，而閘極氧化層106與非晶形三氧化鎢薄膜108則合稱非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極109，因此形成非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測場效電晶體。所形成的元件具有通道長度約為 $50 \mu\text{m}$ ，通道寬度約為 $1000 \mu\text{m}$ ，元件的寬長比率為20。

然後，如第1c圖所示，進行金屬內連線製程，以形成離子感測電晶體之電路。金屬內連線製程可由一般MOS之內連線步驟來達成，因此，在源極/汲極區104上形成絕緣



五、發明說明 (11)

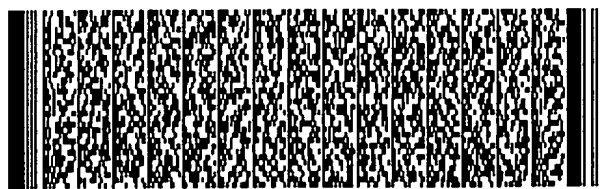
層110，並利用蝕刻與濺鍍方式，在絕緣層110中形成金屬導線112，最後，除了非晶形三氧化鎢薄膜108之外，再以絕緣材料將金屬導線112封裝，形成密封層114。金屬導線112之材質例如為導電性良好之金屬鋁，而密封層114之材質例如為環氧樹脂。

本發明所形成的非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測場效電晶體的特點與功效將在以下作詳細的說明：

請參閱第2圖，其所繪示為本發明之一種以射頻濺鍍法製備非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極材料之電解液-絕緣層-半導體(Electrobath-Insulator-Semiconductor, EIS)結構圖，由此結構圖可知，本發明所製備的感測材料為非晶形三氧化鎢薄膜。

第3圖所示為本發明之一較佳實施例，以射頻濺鍍法製備非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測電晶體之結構剖面圖，即為pH-ISFET的基本結構。其與MOSFET具有類似之結構，不同之處僅在於MOSFET的金屬閘極被非晶形三氧化鎢感測膜35、待測溶液36以及參考電極38所取代，並藉由金屬導線31與源極/汲極區33接觸以形成電路，金屬導線31之材料以金屬鋁較佳。此外，由於操作時感測膜35須與待測溶液36互相接觸，因此除了感測膜35之外，整個元件均須用絕緣性良好的密封層37包裝，例如利用環氧樹脂包裝元件，而參考電極38則是提供元件在進行量測時的基準。

當操作pH-ISFET時，感測膜35需浸泡在溶液中，因此，在離子感測元件中，將化學量轉換成電學量的關鍵在



五、發明說明 (12)

於與待測溶液36相接觸的感測膜35。對溶液中離子活度的反應機制，係在待測溶液36與感測膜35之間的界面處所形成的界面電位，此界面電位會隨不同待測溶液中的離子活度而變化，並且對離子感測場效電晶體的通道導電發生調制作用，進而引起源極/汲極區33的電流變化，此即為pH-ISFET元件的基本操作原理。

請繼續參閱第4圖，為本發明用來量測元件電容電壓之量測系統剖面圖。量測時係藉由電腦46控制，並利用電感-電容-電阻精確分析儀45(型號HP 4284A)分析，而在量測的期間，須將元件42與參考電極43同時放入由燒杯41盛裝之待測水溶液44中，並置於暗箱40中量測，以減少照光對ISFET元件輸出的影響。

接著，請參閱第5圖，其所繪示為本發明之離子感測場效電晶體元件之電流電壓量測系統剖面圖。在量測電流電壓過程中，係利用恆溫裝置來控制待測水溶液54的溫度，恆溫裝置由P. I. D. 溫度控制器(P. I. D. Temperature Controller)56、加熱器57與熱電耦58所組成，其控制方式係藉由將盛裝待測水溶液54之燒杯51，放置於底部裝置加熱器57的容器59中，藉由量測並控制容器59中水的溫度，來控制待測水溶液54之溫度。本發明係在室溫下量測，量測期間皆將溫度設定為25℃，藉以維持量測期間之溫度，避免因溫度的改變而造成誤差，並使用半導體參數分析儀55進行實驗分析。

接著，請參閱第6圖，為本發明以射頻濺鍍法製備之



五、發明說明 (13)

非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層EIS結構，利用電感-電容-電阻精確分析儀(LCR Precision Analyzer, 型號HP4284A)，在頻率設定為100Hz，且放置於不同酸性水溶液中(pH=1, 3, 5, 7)，所量測得到的電容電壓特性曲線圖。由圖中可知，電容-電壓(C-V)曲線可分為累積區I、平能帶區II即反轉區III等三部份。曲線會隨著水溶液pH值的改變而產生適量的偏移，並藉由放置於不同pH值水溶液中所產生的平能帶電壓偏移量，計算其感測靈敏度，而在平能帶區域中的曲線亦隨著水溶液的變化而呈線性偏移。

另外，在電容電壓曲線中，隨著pH值的增加，曲線會往右偏移之主要原因，係因為在氧化層中存在正的移動載子(Carrier)，當pH值增加後，水溶液中由於氫離子減少，造成感測膜表面電位下降，使得氧化層中正的移動載子往感測膜表面移動，因此需要外加更大的電壓才能使得氧化層中的正移動載子移入氧化層內部，所以當pH值增加時，其電容電壓曲線會往右邊移動。

請參閱第7圖，其所繪示為以二氧化矽為感測材料之單層閘極感測場效電晶體元件，放置於室溫下，pH=2, 4, 6, 8, 10之待測水溶液中所量測而得的電流電壓特性曲線，所使用之分析儀器為半導體參數分析儀(Semiconductor Parameter Analyzer, Model HP 4145B)。由此圖可知，元件的通道電流會隨著待測水溶液之pH值的增加而降低，亦即，離子感測場效電晶體元件的通道電流會隨著待測水溶液的氫離子而變。而當離子感測



五、發明說明 (14)

材料為二氧化矽時，其電流為非線性的變化，且水溶液的pH值愈大，則電流的變動量亦隨之增大，此可由量測結果明顯得知。

請繼續參閱第8圖，為以二氧化矽作為感測材料之單層閘極感測場效電晶體元件，放置於室溫下，pH=2, 4, 6, 8, 10之待測水溶液中所量測而得的電壓輸出特性曲線，所使用之分析儀器為半導體參數分析儀 (Semiconductor Parameter Analyzer, Model HP 4145B)。由此圖可知，離子感測場效電晶體的起始電壓 (Threshold Voltage) 會隨著水溶液pH值的改變而增大，藉此可以計算出離子感測場效電晶體在不同pH值水溶液中起始電壓的變化量，即為感測元件的感測靈敏度 (Sensitivity, S)。而離子感測場效電晶體的感測靈敏度則定義為

$$S = \Delta V_{th} / \Delta pH \quad (\text{mV/pH})$$

其中， ΔV_{th} 為離子感測場效電晶體在不同pH值(ΔpH)水溶液中起始電壓的變化量。

由量測結果得知，以二氧化矽作為單層閘極之感測材料，其感測線性度差，且感測靈敏度也較低，亦即，在pH=2~10的範圍中，其平均感測靈敏度約為32.3 mV/pH。

第9圖則為依據本發明之較佳實施例，以射頻濺鍍法所製備非晶形三氧化鎢/二氧化鎢雙層閘極感測場效電晶



五、發明說明 (15)

體，在室溫下將本發明之感測元件置於酸性水溶液($\text{pH}=1, 3, 5, 7$)中所量測而得的電流電壓特性曲線，所使用的分析儀器為半導體參數分析儀(Model HP 4145B)。由此圖可知，以非晶形三氧化鎢作為感測材料的感測場效元件時，其通道電流是隨著水溶液的氫離子濃度而變，且感測元件的通道電流會隨著水溶液的 pH 值的增加而呈線性比率降低。

請繼續參閱第10圖，為本發明所提出之較佳實施例，以射頻濺鍍法所製備非晶形三氧化鎢/二氧化鎢雙層閘極感測場效電晶體，在室溫下將本發明之感測元件置於酸性水溶液($\text{pH}=1, 3, 5, 7$)中所量測而得的電壓輸出特性曲線，所使用的分析儀器為半導體參數分析儀(Model HP 4145B)。由此圖中得知，當以非晶形三氧化鎢作為感測材料之離子感測場效元件時，離子感測場效元件的起始電壓會隨著水溶液的改變而呈線性增大。

第11圖所示，為本發明所提出之較佳實施例，非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極離子感測場效電晶體的 pH 值對起始電壓之關係圖。在本圖中，直線斜率即代表元件的感測靈敏度，而由本圖中計算出，本發明之實施例所提出以三氧化鎢/二氧化矽作為感測材料的感測元件，其感測靈敏度為 $50\text{mV}/\text{pH}$ 。

請參閱表一，為本發明以射頻濺鍍法製備不同厚度之非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極感測場效電晶體，在 $\text{pH}=1\sim 5$ 的待測水溶液中所量測得到的感測靈敏度。歸納結



五、發明說明 (16)

果可知，本發明所製備的非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極感測場效電晶體，在 $\text{pH}=1\sim5$ 待測水溶液中的感測靈敏度範圍約為 $50\sim58\text{mV/pH}$ ，且元件的感測靈敏度與非晶形三氧化鎢感測膜的厚度並無明顯的關係存在，亦即，感測靈敏度並不會隨著感測膜的厚度，而產生巨大的變化。

表一 以射頻濺鍍法製備不同厚度之非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極 ISFET，在 $\text{pH}=1\sim5$ 之感測靈敏度

厚度(Å)	900	1400	2050	2200	2300	2500	3100	3300
靈敏度 (mV/pH)	50	54	53	52	58	55	54	53

請繼續參閱表二，為本發明以射頻濺鍍法製備之 $\alpha\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ 雙層閘極與 SiO_2 單層閘極，以及 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 及 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 等材料形成的雙層閘極所量測的結果相比較。由本表可發現，以雙層閘極結構之感測元件皆有較高的感測靈敏度與線性度；以二氧化矽為感測膜，其感測靈敏度與線性度較差。此外，本發明以射頻濺鍍法製備之非晶形三氧化鎢感測材料相當適合應用於酸性溶液中，由表中可知，在 $\text{pH}=1\sim5$ 的感測靈敏度約為 $50\sim58\text{mV/pH}$ ，且線性度佳。



五、發明說明 (17)

表二 不同感測材料特性之比較

材料	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	a-WO ₃
測試範圍 (pH 值)	2~10	1~13	1~13	1~13	1~5
靈敏度 (mV/pH)	32.33	46~56	53~57	56~57	50~58
線性度	差	好	好	好	好

本發明所提出的非晶形三氧化鎢酸鹼離子感測場效電晶體具有下列優點：

1. 本發明係利用標準製程之無金屬閘極場效電晶體的結構，配合以射頻濺鍍法製備非晶形三氧化鎢薄膜於閘極上，以形成非晶形三氧化鎢/二氧化矽雙層閘極結構之離子感測場效電晶體。此感測元件具有製程容易、輸入阻抗值高、輸出阻抗值低、反應時間快、可進行微量測試以及與MOS元件製程相容，可大量生產以降低成本等優點。

2. 本發明以非晶形三氧化鎢/二氧化矽作為雙層閘極之材質，並應用於酸鹼離子感測元件中作為感測膜，由上述資料與實驗述具可得知，其相關感測特性相當優異，適合用於酸性溶液之檢測，且其反應時間快，具有即時檢測



五、發明說明 (18)

與監控之能力，因此可應用於工業廢水等酸性溶液之監控與檢測。此外，又因本發明之感測元件可進行微量測試，應用於生醫感測器亦具有開發之潛力。

3. 本發明係以非晶形三氧化鎢薄膜作為酸鹼離子感測薄膜之材料，並結合MOS場效電晶體結構，使得本發明之酸鹼離子感測元件具有MOS電晶體的基本特性，亦具有感測酸鹼離子的優良特性，相當具有開發之潛力。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



六、申請專利範圍

1. 一種非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體之裝置，適用於水溶液之氫離子檢測，上述裝置包括下列元件：

半導體基底；

閘極氧化層，位於上述半導體基底上；

非晶形三氧化鎢薄膜，位於上述閘極氧化層上，形成非晶形三氧化鎢閘極；

源極/汲極區，位於上述非晶形三氧化鎢閘極兩側之上述半導體基底中；

金屬導線，位於上述源極/汲極區上；以及

密封層，覆蓋上述金屬導線，並露出上述非晶形三氧化鎢薄膜。

2. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述電晶體元件之通道長度約為 $50\ \mu\text{m}$ ，通道寬度約為 $1000\ \mu\text{m}$ ，寬長比率為20。

3. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述半導體基底之電性為p型。

4. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述半導體基底之電阻係數約為 $8\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述半導體基底之晶面為 $(1, 0, 0)$ 。

6. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述閘極氧化層之厚度約為1000埃。

7. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述非晶形三氧化鎢薄膜之厚度至少為1000埃。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述金屬導線之材質為金屬鋁。

9. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述密封層之材質為環氧樹脂。

10. 如申請專利範圍第1項所述之裝置，其中上述源極/汲極區之電性為n型。

11. 如申請專利範圍第10項所述之裝置，其中上述n型離子係為磷。

12. 一種非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體之製造方法，適用於水溶液之氫離子檢測，上述製造方法包括下列步驟：

提供半導體基底；

於上述半導體基底中形成虛擬閘極，以界定上述電晶體之閘極範圍；

於上述虛擬閘極兩側之上述半導體基底中形成源極/汲極區；

去除上述虛擬閘極；以及

於上述閘極範圍中形成非晶形三氧化鎢閘極，以形成離子感測場效電晶體。

13. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中上述半導體基底之電性係為p型。

14. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中上述半導體基底之電阻係數約為 $8 \sim 12 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

15. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中上



六、申請專利範圍

述半導體基底之晶面為(1, 0, 0)。

16. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中上述虛擬閘極之材質為二氧化矽。

17. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中上述虛擬閘極之厚度約為5000 埃。

18. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中去除上述虛擬閘極之步驟係使用濕蝕刻法。

19. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中於上述半導體基底中形成虛擬閘極，以界定上述電晶體之閘極範圍之步驟，更包括下列步驟：

將上述半導體基底清洗；

於上述半導體基底上形成墊氧化層；以及

去除部分上述墊氧化層，形成虛擬閘極，以界定上述電晶體之閘極範圍。

20. 如申請專利範圍第19項所述之製造方法，其中形成墊氧化層之步驟係使用濕氧化法。

21. 如申請專利範圍第19項所述之製造方法，其中去除部分上述墊氧化層之步驟係使用濕蝕刻法。

22. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中於上述虛擬閘極兩側之上述半導體基底中形成源極/汲極區之步驟，更包括下列步驟：

以上述虛擬閘極為罩幕，對上述半導體基底進行離子植入，以形成源極/汲極區。

23. 如申請專利範圍第22項所述之製造方法，其中上



六、申請專利範圍

述離子植入之劑量為 10^{15}cm^{-2} 。

24. 如申請專利範圍第12項所述之製造方法，其中於上述閘極範圍中形成非晶形三氧化鎢閘極之步驟，更包括下列步驟：

於上述閘極範圍上形成閘極氧化層；以及

於上述閘極氧化層上形成非晶形三氧化鎢薄膜，以形成非晶形三氧化鎢閘極。

25. 如申請專利範圍第24項所述之製造方法，其中上述閘極氧化層之厚度為1000埃

26. 如申請專利範圍第24項所述之製造方法，其中上述閘極氧化層之材質為二氧化矽。

27. 如申請專利範圍第24項所述之製造方法，其中形成上述非晶形三氧化鎢閘極之步驟係以射頻濺鍍法。

28. 一種非晶形三氧化鎢離子感測場效電晶體之製造方法，適用於水溶液之氫離子檢測，上述製造方法包括下列步驟：

提供一p型半導體基底；

於上述半導體基底上形成墊氧化層；

去除部分上述墊氧化層，形成虛擬閘極，以界定閘極範圍；

以上述虛擬閘極為罩幕，對上述半導體基底進行離子植入，以在上述虛擬閘極兩側之上述半導體基底中形成源極/汲極區；

去除上述虛擬閘極；



六、申請專利範圍

於上述半導體基底之閘極範圍上形成閘極氧化層；以及

於閘極氧化層上形成非晶形三氧化鎢薄膜，以形成非晶形三氧化鎢閘極。

29. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中上述半導體基底之電阻係數為 $8\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

30. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中上述半導體基底之晶面為 $(1, 0, 0)$ 。

31. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中上述墊氧化層之厚度約為5000埃。

32. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中形成上述墊氧化層係使用濕氧化法。

33. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中去除部分上述墊氧化層之步驟係使用濕蝕刻法。

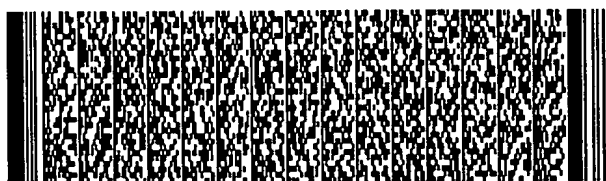
34. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中對上述半導體基底進行離子植入之離子為磷離子。

35. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中對上述半導體基底進行離子植入之劑量為 10^{15}cm^{-2} 。

36. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中去除上述虛擬閘極係使用濕蝕刻法。

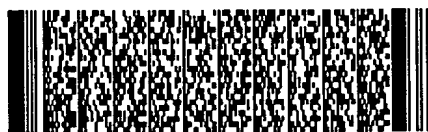
37. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中閘極氧化層之材質為二氧化矽。

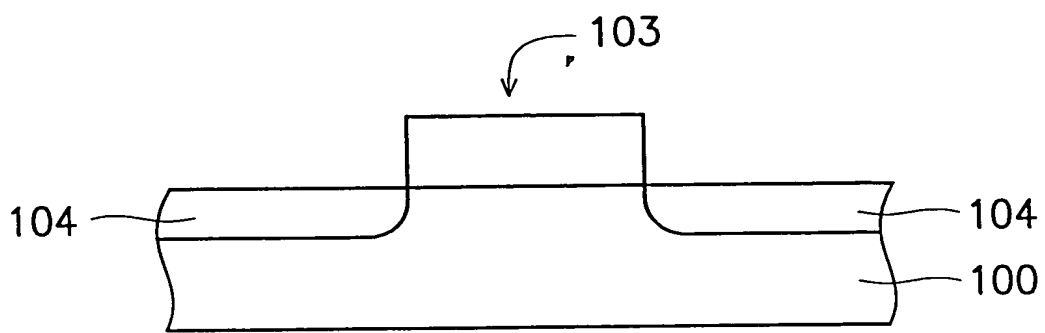
38. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中閘極氧化層之厚度約為1000埃。



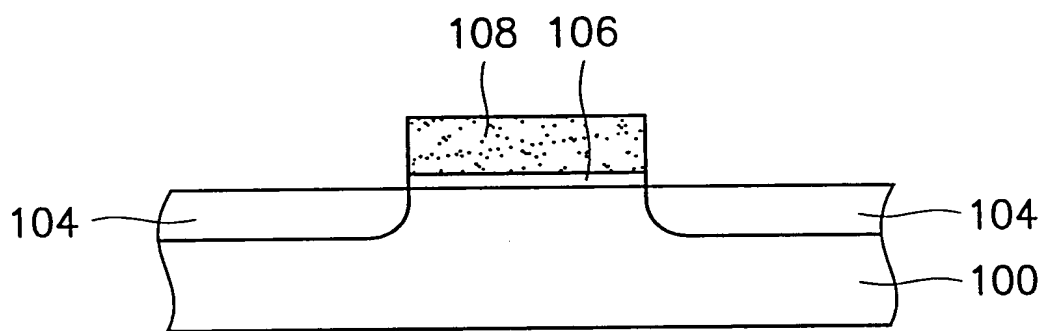
六、申請專利範圍

39. 如申請專利範圍第28項所述之製造方法，其中形成非晶形三氧化鎢薄膜之步驟係使用射頻濺鍍法。

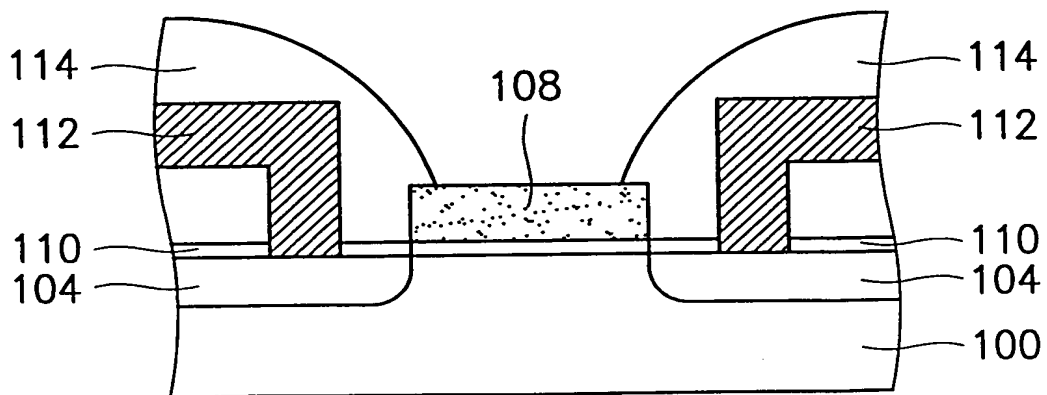




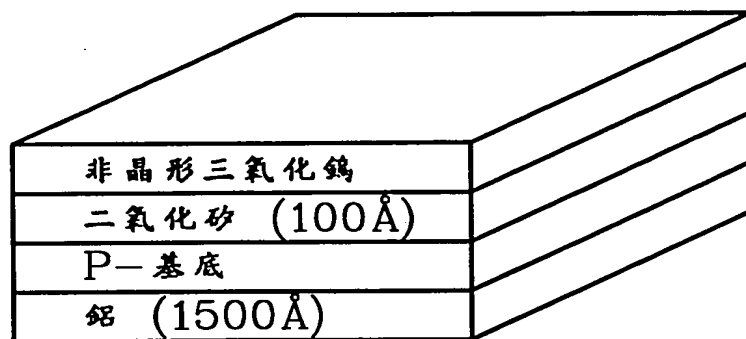
第 1a 圖



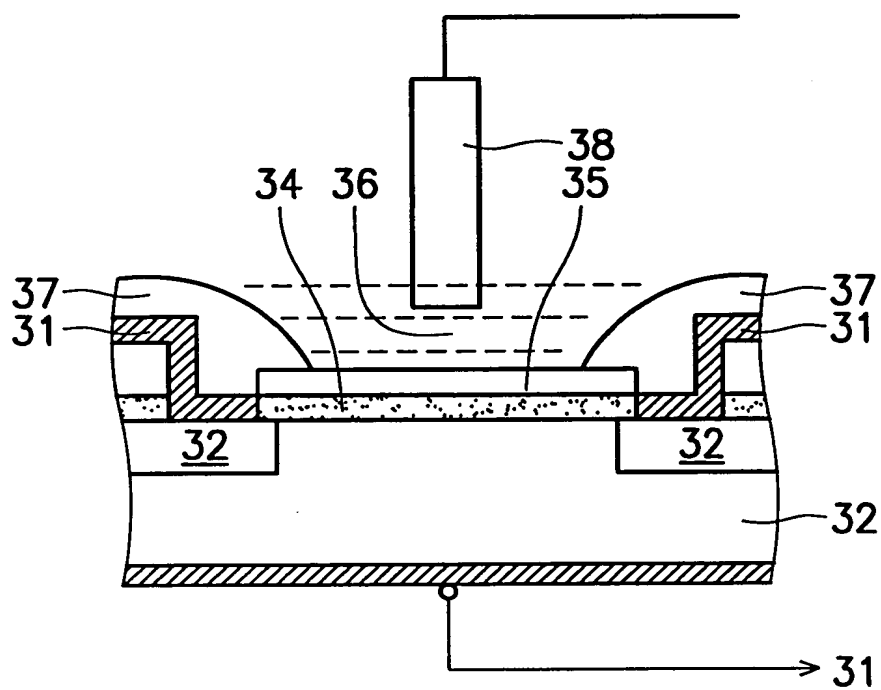
第 1b 圖



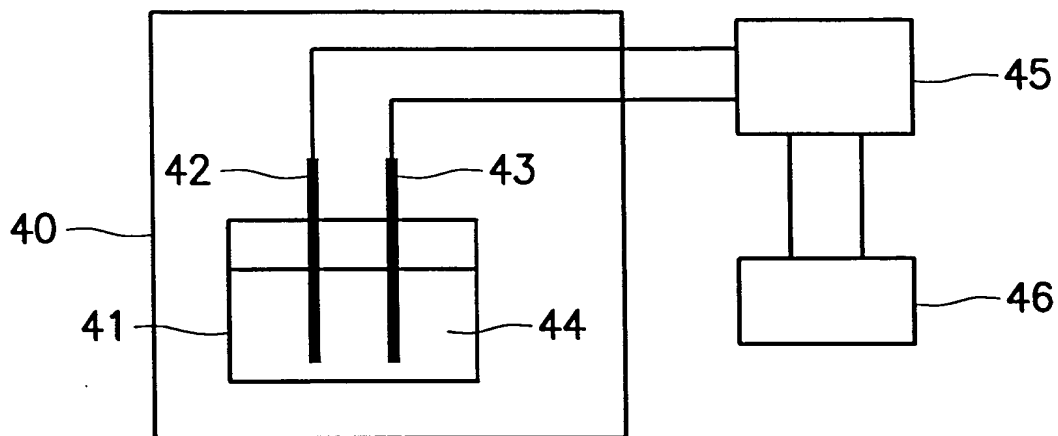
第 1c 圖



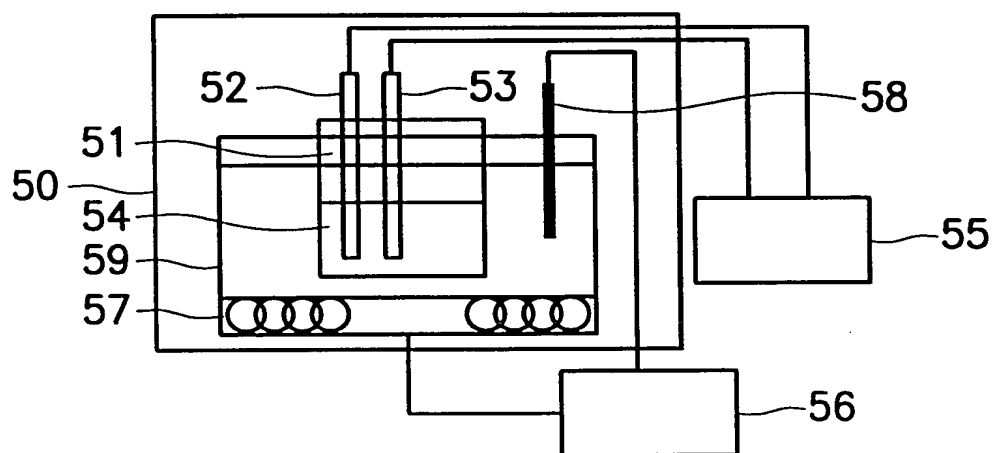
第 2 圖



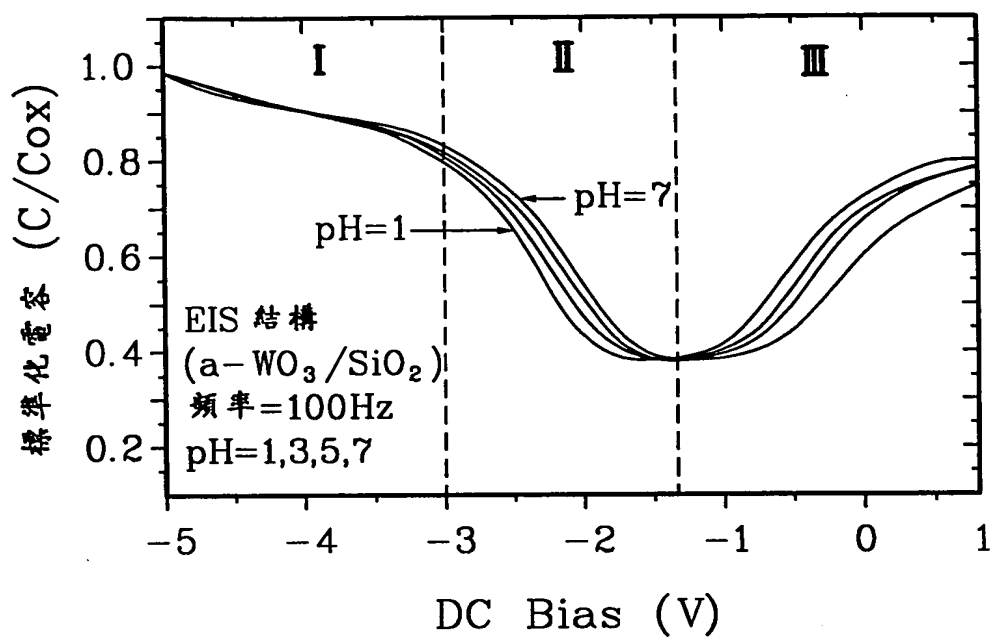
第 3 圖



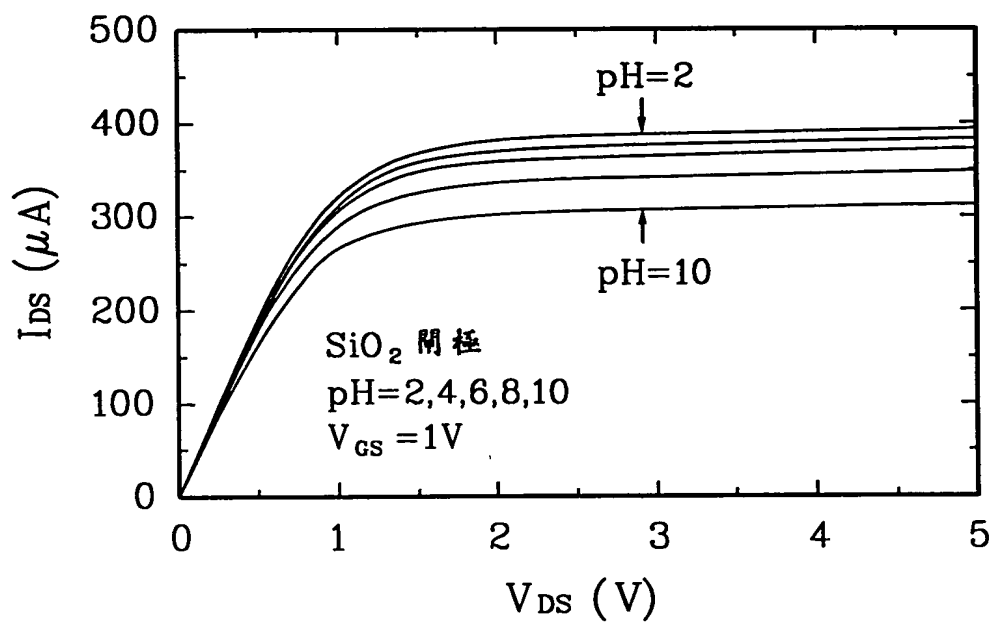
第 4 圖



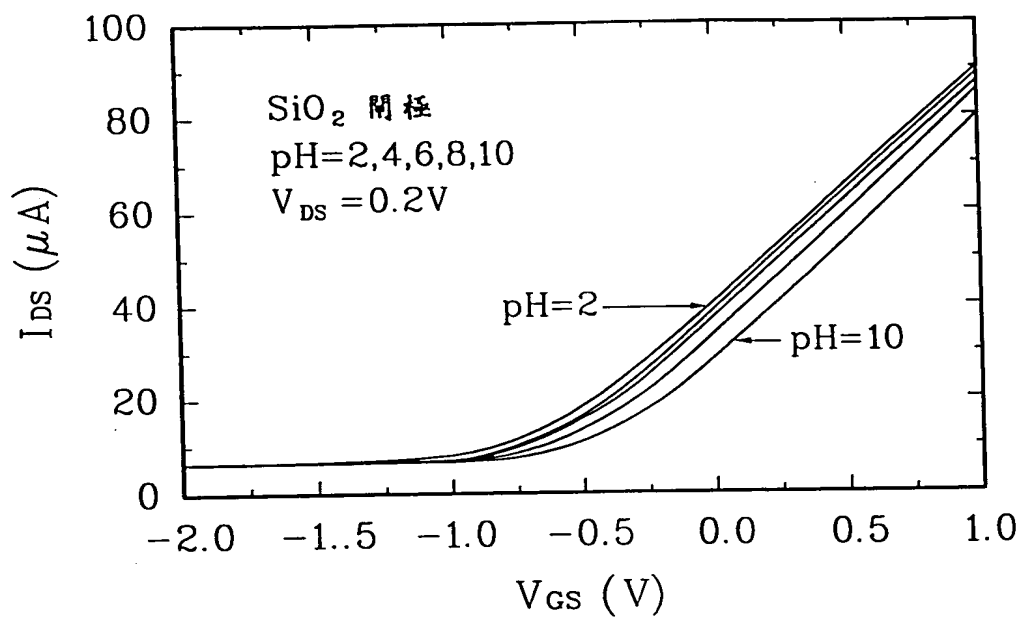
第 5 圖



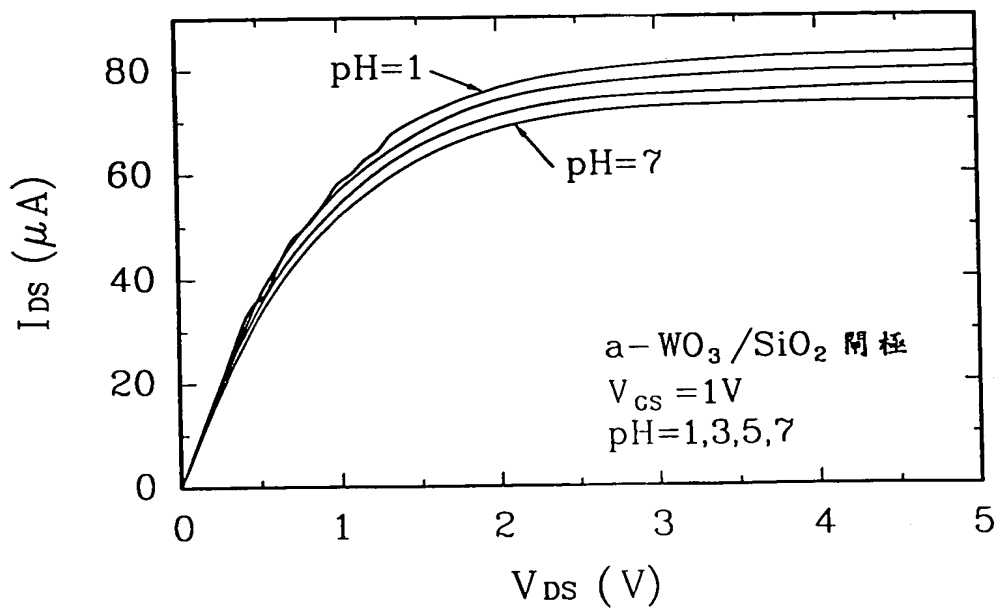
第 6 圖



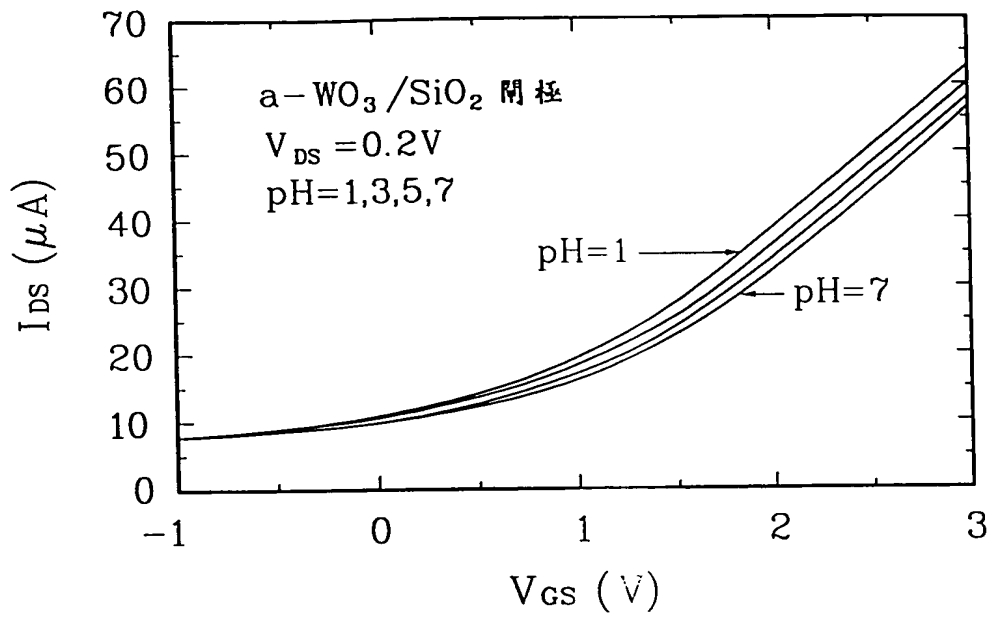
第 7 圖



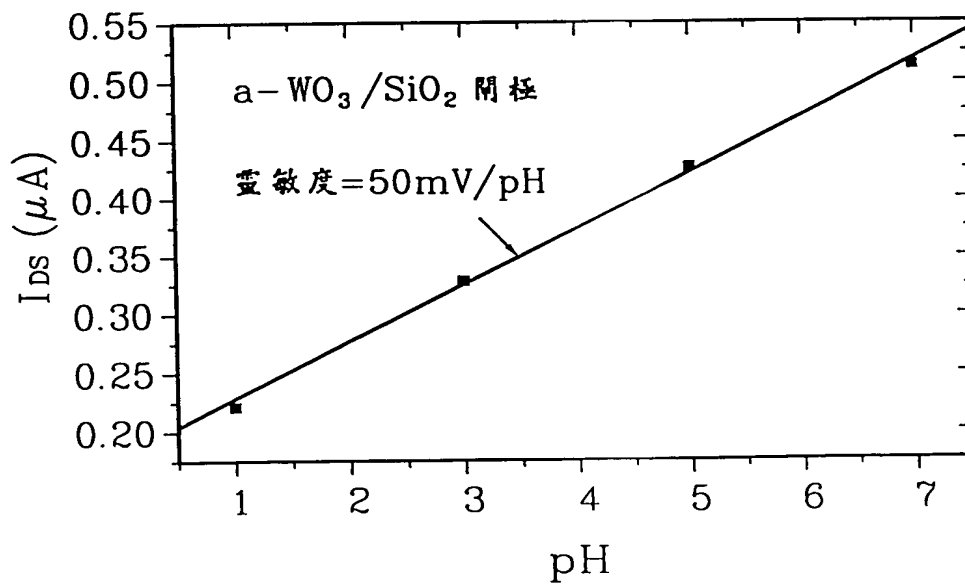
第 8 圖



第 9 圖



第10圖



第11圖

第 1/27 頁



第 2/27 頁



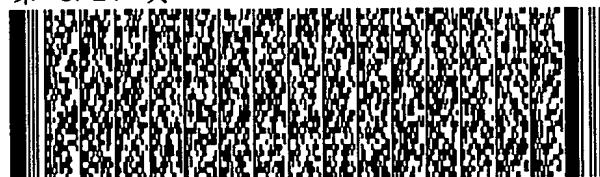
第 4/27 頁



第 4/27 頁



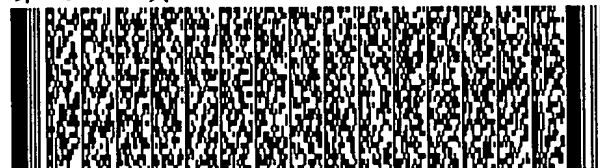
第 5/27 頁



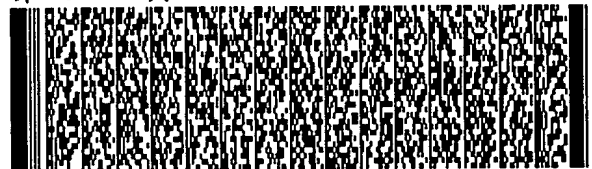
第 5/27 頁



第 6/27 頁



第 6/27 頁



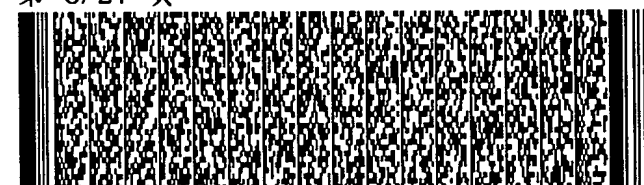
第 7/27 頁



第 7/27 頁



第 8/27 頁



第 8/27 頁



第 9/27 頁



第 9/27 頁



第 10/27 頁



第 10/27 頁




A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital image. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a complex, noisy texture. The overall appearance is that of a high-contrast, grainy image, possibly a scan of a physical material or a digital noise pattern.

A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital artifact. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a noisy, textured appearance. The overall effect is reminiscent of a high-contrast, grainy image or a complex digital noise pattern.

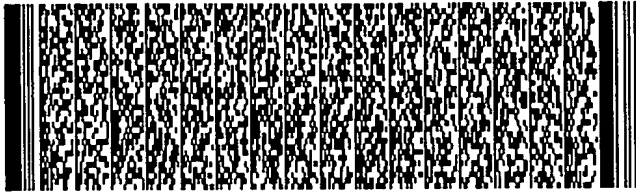
100

A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital artifact. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a complex, noisy texture. The overall appearance is that of a high-contrast, grainy image, possibly a scan of a physical material or a digital noise pattern.

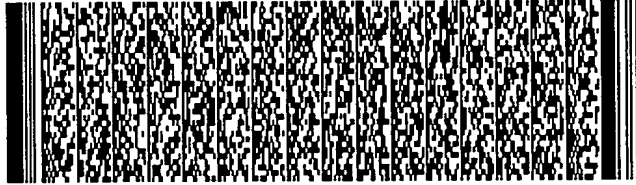
A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital graphic. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a complex, noisy texture. The overall effect is reminiscent of a high-contrast, grainy image or a heavily textured surface.



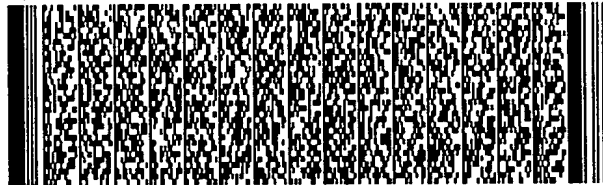
第 20/27 頁



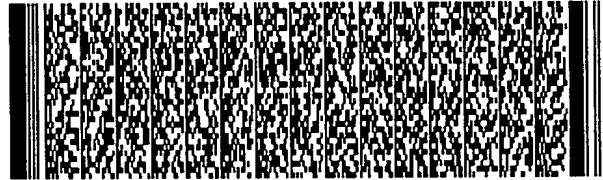
第 22/27 頁



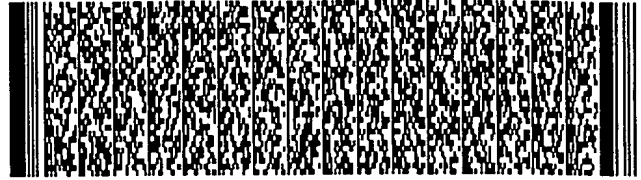
第 24/27 頁



第 26/27 頁



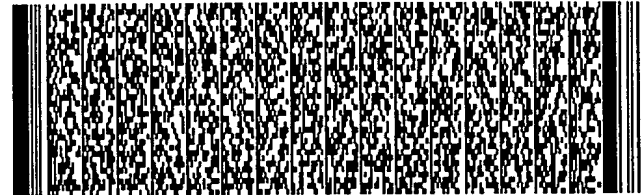
第 21/27 頁



第 23/27 頁



第 25/27 頁



第 27/27 頁

